

к условиям рентгенографирования, так и к условиям проявления, сушки и фотометрирования рентгенограмм в рентгеновских фотометрах. Нетрудно заключить, что в отдельных случаях это же обстоятельство позволяет осуществить «отбраковку» отдельных рентгенограмм серии при определении коэффициента $k_{\text{ср}}$.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
25 V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Appl. Phys., 19, 491, 1948.
2. P. H. Hermans, A. Weidinger, J. Polymer Sci., 4, 135, 1949.
3. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976.
4. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972.
5. W. Ruland, Acta Crystallogr., 14, 1180, 1961.
6. Г. А. Корн, Т. М. Корн, Справочник по математике для научных работников и инженеров, «Наука», 1968.

HERMANS—WEIDINGER X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE OF DETERMINATION OF THE DEGREE OF CRYSTALLINITY OF POLYMERS AND RULAND'S RELATIONSHIP

Gusev G. V.

Summary

The Hermans – Weidinger graphic technique of determination of the degree of crystallinity of polymers from the x-ray diffraction patterns is analytically compared with the method involving the use of Ruland's equation. The two methods are shown to be identical. A method is proposed for processing the experimental data without their graphic representation.

УДК 541(64+18)

ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННОГО РАСПЛЫВАНИЯ СЕДИМЕНТАЦИОННОЙ ГРАНИЦЫ НА ТОЧНОСТЬ И РАЗРЕШАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ МЕТОДА СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ

Lavrenko P. N.

Для установления погрешности определения экспериментальных значений коэффициентов седиментации макромолекул в растворе получены выражения, содержащие несколько параметров, определяемых как молекулярными свойствами, в частности диффузией, так и приборными характеристиками. В случае регистрации процесса седиментации макромолекул в ультрацентрифуге с помощью поляризационно-интерферометрической приставки Цветкова погрешность определения коэффициентов седиментации оказывается в 2–4 раза меньшей, чем при применении рефрактометрической оптической системы Филлпата – Свенссона. Продемонстрирована малая эффективность применения метода скоростной седиментации к исследованию медленно седиментирующих (низкомолекулярных) жесткоцепных полимерных молекул.

Широкое применение метода скоростной седиментации к количественному исследованию конформаций макромолекул и определению их молекулярных масс требует критического отношения к точности полученных характеристик. Особенно это относится к жесткоцепным полимерным молекулам [1], скорость седиментации которых, во-первых, мала и, во-вторых, слабо зависит от молекулярной массы. Ниже описан метод оценки влияния диффузионного расширения седиментационной границы на погрешность определения коэффициентов седиментации макромолекул, которая ограничивает разрешающую способность метода скоростной седиментации. В основу метода положено представление, что эта погрешность обусловлена неточностью определения смещений в кювете ультрацентрифуги, причина которой в свою очередь кроется в основном в конечности толщины экспериментально фиксируемой

кривой, а также в ширине седиментационной границы и ее расплывании во времени вследствие диффузии и полидисперсности.

Обратимся к основному уравнению седиментации [2]

$$x_m = x_0 \exp(\omega^2 t) \quad (1)$$

Здесь x_0 — абсцисса мениска, ω — угловая скорость вращения ротора, t — время седиментации. В построении $\lg x_m$ от t при определении коэффициента седиментации s в качестве x_m принято использовать положение второго момента или абсциссу центра тяжести кривой. Последняя совпадает со средней абсциссой точек, равноудаленных от крыльев кривой на разных уровнях, проведенных параллельно базисной линии. Неточностью Δx ее фиксирования определяется в основном относительная погрешность определения s , для которой из уравнения (1) несложно получить выражение

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{1}{\omega^2 s x_{cp}} \frac{(\Delta x)_{t_1} + (\Delta x)_{t_2}}{t_2 - t_1} + A,$$

где t_1 и t_2 — времена первого и последнего снимка, x_{cp} — среднее во времени значение абсциссы x_m . При достаточной длительности опыта, когда $t_2 \gg t_1$, в пренебрежении первым слагаемым в числителе получаем

$$\frac{\Delta s}{s} = \frac{1}{\omega^2 s x_{cp}} \frac{\Delta x}{t} + A \quad (2)$$

В слагаемое A включены иные источники погрешности

$$A = \frac{1}{\omega^2 t s} \frac{\Delta x_0}{x_0} + \frac{\Delta t}{t} + 2 \frac{\Delta \omega}{\omega}$$

На современных ультраконцентрифугах стабильность скорости вращения ротора такова, что обычно $\Delta \omega / \omega < 0,1\%$, то же можно сказать и о втором слагаемом. Точное определение положения мениска x_0 представляет некоторую трудность, однако экспериментально радиальные расстояния в кювете отсчитывают, как правило, не от мениска, а от индексной линии, фиксируемой со значительно большей точностью, так что можно утверждать, что доля погрешности A может оказаться значительной при регистрации лишь очень малых смещений узкой седиментационной границы, практически не распределяющейся в ходе эксперимента. Не рассматриваются также погрешности, вызванные астигматичностью изображения и т. п.

Рассмотрим, откуда появляется погрешность Δx в определении абсциссы x_m . Будем аппроксимировать унимодальную седиментационную кривую гауссовой функцией

$$q_w = \frac{1}{c_0} \frac{dc}{dx} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left[-\frac{(x-x_m)^2}{2\Delta^2}\right]$$

Ее ширина характеризуется стандартным отклонением Δ , а ее высоту H можно выразить через площадь Q , ограниченную седиментационной кривой

$$H = Q / \Delta \sqrt{2\pi}$$

Выразим Δx через геометрические параметры седиментационной кривой. Источником погрешности Δx является конечность толщины d регистрируемой седиментационной кривой и обусловленная этим ошибка Δx_1 в определении положения точек A и K на крыльях кривой (рис. 1). Эта погрешность пропорциональна толщине кривой, которая в свою очередь определяется типом и качеством применяемой оптической системы.

Например, на диаграммах (рис. 2) имеющейся в нашем распоряжении поляризационно-интерферометрической приставки (ПИП) Цветкова [3, 4] положение контура седиментационной кривой фиксируется с точностью $\sim 0,1$ расстояния между интерференционными полосами, на диаграммах интерферометра Рэлея $\sim 0,2$ полосы, а контур кривой оптической системы Филпота — Свенссона (Φ — C) фиксируется примерно с точностью $1/2$ — $1/4$ ее толщины. В каждом конкретном случае погрешность фиксирования положения кривой может быть оценена экспериментально путем многократного координирования седиментограммы.

Допустим, положение контура кривой dc/dx некоторой условной ширины d (например, на уровне интенсивности почернения, равной $1/2$ от максимальной) фиксируется с погрешностью d/k . Из построения, выполненного на правой части кривой (рис. 1), нетрудно получить

$$\frac{LK}{KG} = \left| \frac{\partial q_w}{\partial x} \right| (x - x_m = \Delta) = \frac{H}{\sqrt{e} \Delta} = \frac{Q}{\sqrt{2\pi e}} \frac{1}{\Delta^2}$$

Поскольку мы приняли $LK=d/k$, а $KG=\Delta x_1/2$, то

$$\Delta x_1 = \frac{2}{k} \sqrt{2\pi e} \frac{d}{Q} \Delta^2 \approx \frac{8,2}{k} \frac{d}{Q} \Delta^2$$

Заметим, что для оптической системы $\Phi - C$ $d=d_0+h \operatorname{ctg} \Phi$, где h – ширина используемой щели, так что отношение d/Q (а следовательно, и погрешность определения s , и разрешающая способность метода) практически не зависит от угла Φ между изображением щели и наклонной диафрагмой (или угла поворота фазоконтрастной пластиинки). Аналогичным образом применение в схеме ПИП компенсаторов

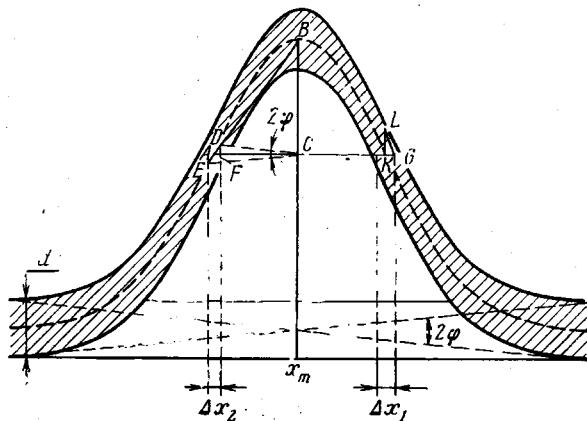


Рис. 1. Схема, поясняющая источники погрешности определения положения максимума седиментационной кривой x_m ; Δx_1 и Δx_2 – погрешности, обусловленные толщиной кривой d и ее шириной, остальные пояснения в тексте

Бабине с различными расстояниями между интерференционными полосами не меняет разрешающей способности метода.

Второй причиной появления погрешности Δx_2 в определении абсциссы центральной массы (или максимума) является ширина седиментационной кривой, порождающая неопределенность фиксирования базисной линии. Погрешность установления базисной линии, пропорциональную ее толщине d , учтем введением такого угла Φ (рис. 1), что

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{d/2}{l/2} = \frac{d}{l}$$

Высота l столбика жидкости в кювете ультрацентрифуги обычно близка к 1 см., поэтому при малых Φ , когда выполняется $\operatorname{tg} \Phi \approx \Phi$, можно считать $\Phi=d$. Найдем взаимосвязь Δx_2 с Δ и Φ . На левом крыле кривой на рис. 1 рассмотрим ΔABC . В нем $\angle DCA=\Phi$, $BC=0,4H$, $AC=\Delta$, $AF=\Delta x_2/2$. Пренебрегая величинами второго порядка малости, нетрудно получить

$$\frac{\Delta x_2}{2} \approx \frac{2,5\Delta^2}{H} \Phi$$

Проведение подобного расчета непосредственно на гауссовых кривых приводит к коэффициенту 1,7 вместо 2,5, так что

$$\Delta x_2 = 3,4 \frac{d}{H} \Delta^2 = 8,5 \frac{d}{Q} \Delta^2 \quad (3)$$

При искривлении базисной линии погрешность Δx_2 может возрасти в несколько раз, так что погрешности, вычисленные по уравнению (3), являются, скорее всего, минимально достижимыми.

Таким образом, суммарная погрешность в определении x_m на выбранном рисунке, т. е. в некоторый момент времени

$$\Delta x = \Delta x_1 + \Delta x_2 \approx \frac{8}{k} \frac{d}{O} \Delta^2 (1+k\Delta) \quad (4)$$

Дисперсия седиментационной границы в общем виде в пренебрежении концентрационными эффектами [5] представляется

$$\Delta^2 = \Delta_0^2 + \Delta_D^2 + \Delta_s^2 = \Delta_0^2 + 2Dt + x_m^2 \omega^4 \sigma_s^2 t^2,$$

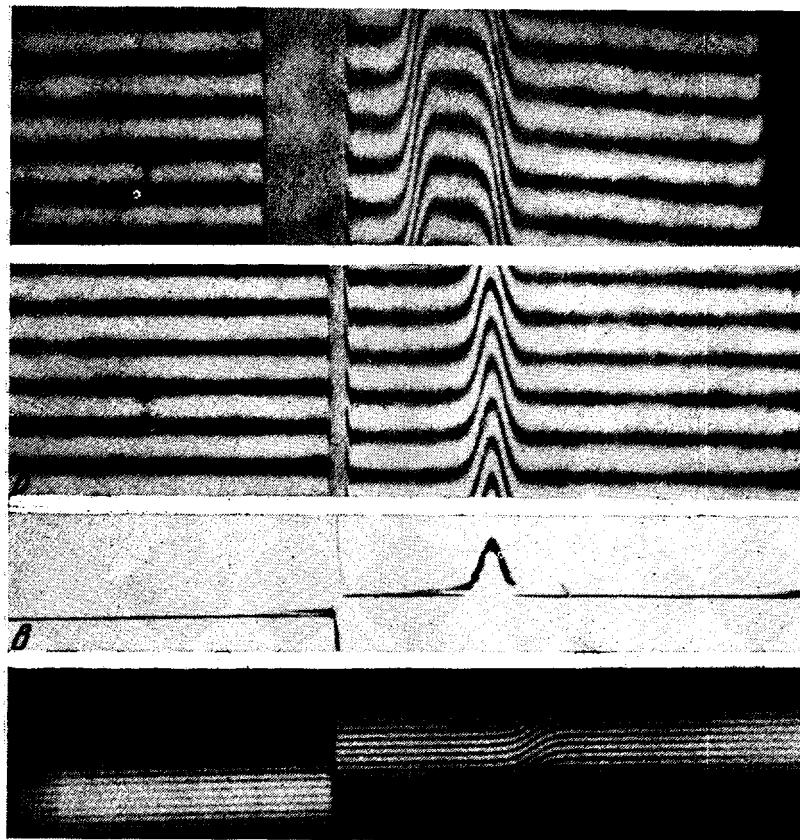


Рис. 2. Экспериментальные седиментограммы, полученные для одного и того же раствора полицетилакрилата в гептане с помощью поляризационно-интерферометрической приставки Цветкова при двоении шпатов 0,103 (а) и 0,020 см (б), оптической системы Филпота – Свейссона (с) и интерферометра Рэлея (д); концентрация полимера $c=0,14 \text{ г/дл}$, инкремент показателя преломления $dn/dc=0,10 \text{ дл/г}$

где D — коэффициент диффузии макромолекул, σ_s^2 — дисперсия распределения по коэффициентам седиментации, Δ_0^2 — нулевая дисперсия, возникающая при искусственном формировании седиментационной границы и характеризующая качество подсливания. В случае чисто диффузионного расплывания границы, подставляя $\Delta_D^2 = -2Dt$ в уравнения (2), (4) и полагая $x_{cp}=6 \text{ см}$, получаем составляющую погрешности

$$\left(\frac{\Delta s}{s} \right)_D = \frac{8}{3\omega^2 k} \frac{d}{Q} \frac{D}{s} (1 + \sqrt{2} k \sqrt{Dt}) \quad (5)$$

Аналогичным образом подставляя Δ_s^2 и Δ_0^2 в уравнения (2), (4), несложно получить составляющие погрешности $(\Delta s/s)_s$ и $(\Delta s/s)_0$

$$\left(\frac{\Delta s}{s} \right)_s = \frac{48\omega^2}{k} \frac{d}{Q} \frac{\sigma_s^2}{s} t (1 + 6k\omega^2\sigma_s t) \quad (6)$$

$$\left(\frac{\Delta s}{s} \right)_0 = \frac{4}{3k\omega^2 s} \frac{d}{Q} \frac{\Delta_0^2}{t} (1 + k\Delta_0) \quad (7)$$

Обычно $\Delta_0 \geq 0,02 \text{ см}$.

Контур интерференционной полосы, получаемой на ПИП, имеет большую (приблизительно на величину двоения шпатов a) ширину, чем седиментационная граница (и кривая $\Phi - C$). В соответствии с уравнением (4) в суммарную погрешность определения s добавляется слагаемое

$$\left(\frac{\Delta s}{s} \right)_{\text{пип}} = \frac{1}{3k\omega^2 s} \frac{d}{Q} \frac{a^2}{t} (1 + ka) \quad (8)$$

Относительная погрешность определения коэффициентов седиментации, ее составляющие и разрешающая способность метода скоростной седиментации для некоторых полимеров

Образец, №	Система полимер—растворитель	$M \cdot 10^{-3}$	$s \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^7$	$\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_D$	$\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_0$	$\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_s$	$\frac{\Delta s}{s}$	$\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_{ПИП}$	$\frac{\Delta s}{s}$, %	$\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_p, \%$
					диаграммы оптической системы Филипса — Свенссона				диаграммы приставки Цветкова		
1	Полибутилизоцианат в тетрахлорметане	1380	-5,4	0,22	0,4	1,3	(8,7)	10	0,9	2,9	3,8
2		126	-2,8	1,25	5,1	2,4	(4,8)	12	1,8	4,2	13
3	[7]	3,8	-1,3	17,1	>100	5,2	(2,0)	>100	3,9	47	69
4	Полихлорексилизоцианат в тетрахлорметане [8]	306	-3,0	0,9	3,3	2,3	(6,0)	12	1,7	4,0	10
5		88	-2,1	2,2	12	3,2	(4,0)	19	2,4	6,2	20
6		14	-1,4	9,5	97	4,9	(2,7)	>100	3,6	24	50
7	Поли-n-бензамид в ДМАА +3% LiCl [9]	18	0,9	0,9	11	7,6	(0,9)	20	5,6	9,6	19
8		12	0,7	1,6	26	9,7	(0,7)	36	7,2	14	29
9		7	0,4	3,6	>100	17	(0,4)	>100	13	39	57
10											
11	Поли-n-амидгидразид в ДМАА [6]	34	0,7	1,75	27	9,7	(0,3)	37	7,2	15	30
12		15	0,5	4,5	>100	14	(0,3)	>100	10	36	57
		5	0,3	11	>100	23	(0,1)	>100	17	>100	>100

Доля погрешности $(\Delta s/s)_0$ и $(\Delta s/s)_{ПИП}$ убывает со временем. Общая погрешность $\Delta s/s$ складывается из всех составляющих $(\Delta s/s)_i$ и A .

Из уравнения (5) следует, что погрешность определения коэффициента седиментации макромолекул с малыми молекулярными массами приблизительно пропорциональна отношению D/s (обратно пропорциональна M), т. е. она минимальна в растворителе, в котором фактор плавучести Архимеда $(1-\bar{\rho})$ (и соответственно s) максимальен. Уменьшение погрешности достигается также увеличением отношения Q/d при повышении концентрации раствора. Этот путь ограничен возможной концентрационной зависимостью седиментации и оптическими помехами. Той же цели служит увеличение скорости вращения ротора ω , однако до тех пор пока это не приводит к заметным оптическим искажениям.

В таблице представлены примеры расчета по уравнениям (5) – (8) погрешности определения коэффициентов седиментации ряда образцов жесткоцепных полимеров в растворах. Использованы следующие значения аргументов: $\omega = \frac{2\pi}{60} \cdot 50000 \text{ рад/сек}$,

$t=7200 \text{ сек.}$, $\Delta_0=0,03 \text{ см.}$, $k=4$, $a=0,103 \text{ см.}$. Взятые из рис. 2 параметры d/Q равны для оптической системы $\Phi - C$ 4 см^{-1} , для ПИП при указанном двоении шпотов $-0,8 \text{ см}^{-1}$. Полидисперсность образцов неизвестна. Тем не менее для оценки доли погрешности $(\Delta s/s)_s$ параметр неоднородности M_z/M_w всех образцов был принят равным 1,5. Значения стандартного отклонения σ_s оценены по $\sigma_s \approx s(1-b)(M_z/M_w-1)^{1/2}$, где $(1-b)$ – показатель степени в уравнении $s=K_s M^{1-b}$. Полученные таким образом $(\Delta s/s)_s$ приведены в скобках.

Суммарная относительная погрешность определения s , как видно из таблицы, имеет значительную величину, возрастающую для низкомолекулярных образцов до десятков процентов вследствие сильного диффузионного расплывания седиментационной границы во времени. Определенная по диаграммам $\Phi - C$ для образцов 3, 6, 9, 11 и 12, она превосходит 100%, указывая на то, что эти значения s для данных полимеров лежат ниже возможностей метода скоростной седиментации с регистрирующей системой $\Phi - C$.

При обработке седиментограмм ПИП в суммарную погрешность $\Delta s/s$ входит на одно слагаемое $(\Delta s/s)_{ПИП}$ больше. Однако интерференционные полосы на диаграммах ПИП оптически более однородны, фиксируются с большей точностью, а величина d/Q , входящая в выражения (5), (8), для диаграмм ПИП при $a=0,1 \text{ см}$ приблизительно в 5 раз меньше, чем для диаграмм $\Phi - C$ (рис. 2). Поэтому погрешность определения коэффициентов седиментации при использовании высокочувствительной ПИП оказывается в несколько раз меньше, чем в случае оптики $\Phi - C$, что видно из таблицы, а ранее качественно было проиллюстрировано на примере *пара*-ароматического полиамидгидразида [6].

Разрешающая способность метода скоростной седиментации определяется, как известно, минимальной разницей коэффициентов седиментации $s_1 - s_2 = \Delta s$, отвечающей образованию в растворе двухкомпонентной смеси полимеров бимодальной седиментационной кривой. Для гомогенных образцов эта разница (в пренебрежении экспериментальными погрешностями) определяется соотношением [10]

$$\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_p = \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{D}{s}} \quad (9)$$

Величины $\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_D$, представляющие погрешность определения коэффициентов седиментации, вызванную диффузионным расплыванием седиментационной границы, оказываются соизмеримыми с разрешающей способностью $\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_p$, рассчитанной по уравнению (9). Погрешность определения коэффициентов седиментации ограничивает, таким образом, разрешающую способность метода скоростной седиментации, характеристики которой, определенные по уравнению (9), представляются реально заниженными. Значительная величина $\left(\frac{\Delta s}{s}\right)_p$ также указывает на малую разрешающую способность метода скоростной седиментации в применении к подобным жесткоцепным полимерам.

В заключение автор выражает благодарность В. Н. Цветкову за ценные замечания.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974; A19, 2171, 1977.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. 6.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; A9, 1249, 1967.
4. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A13, 2251, 1971.
5. П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A15, 2787, 1973.
6. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, Э. П. Астапенко, О. В. Окатова, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A20, 320, 1978.
7. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A16, 566, 1974.
8. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, А. А. Горбунов, Т. В. Пекер, Е. В. Корнеева, Э. П. Астапенко, Ю. П. Гетманчук, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A17, 1917, 1975.
9. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, О. В. Окатова, Э. П. Астапенко, В. Я. Николаев, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A19, 1966, 1977.
10. Von O. Bodmann, D. Kranz, H. Mutzbauer, Makromolek. Chem., 87, 282, 1965.

INFLUENCE OF THE DIFFUSION SPREADING OF THE SEDIMENTATION BOUNDARY ON THE ACCURACY AND RESOLVING POWER OF THE VELOCITY SEDIMENTATION METHOD

Lavrenko P. N.

Summary

Expressions have been obtained for finding the errors in experimental determination of the sedimentation coefficients of macromolecules in solutions. These expressions contain several parameters defined by molecular properties, diffusion in particular, and by the instrumental characteristics. When the sedimentation of macromolecules in an ultracentrifuge is recorded by means of Tsvetkov's polarization-interferometric attachment, the error in the determination of the sedimentation coefficients proves to be 2-4 times less than in the case when Philpot-Svenson's refractometric optical system is used. It is shown that it is not expedient to apply the velocity sedimentation method to investigation of slowly sedimenting (low-molecular) rigid-chain polymer molecules.